

CROSS-LINKABLE RUBBER COMPOSITION

Patent number: JP10139939
Publication date: 1998-05-26
Inventor: MATSUI TATSURO
Applicant: TORAY THIOKOL KK
Classification:
- **international:** C08L21/00; C08J3/24; C08K3/04; C08K3/22; C08K3/26;
C08K3/34; C08L21/00; C08L81/04
- **european:**
Application number: JP19960318658 19961114
Priority number(s): JP19960318658 19961114

[Report a data error here](#)

Abstract of JP10139939

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a cross-linkable rubber compsn. which has a good processibility, does not emit an odor during vulcanization, and can give a vulcanizate with good qualities. **SOLUTION:** This compsn. comprises 100 pts.wt. at least one kind of rubber, which has double bonds and can become an elastomer when cross-linked, 0.5-10.0 pts.wt. polysulfide polymer which has no terminal thiol group, is liq. at room temp., has polysulfide groups each having, on average, 2-6 sulfur atoms repeated, and is represented by the formula: $R<2>SR<1>(SxR<1>)nSR<2>$ (wherein, x is, on average, 2-6; n is an integer of 1-50; $R<1>$ is 2-10C alkylene and/or 2-10C oxyalkylene and/or 2-20C polyoxyalkylene; and $R<2>$ has no SH group and has at least one kind of functional group selected from among hydroxyl, vinyl, and silyl groups), and up to 200 pts.wt. at least one filler selected from among a carbon black, a silicate filler, titanium oxide, and calcium carbonate.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

THIS PAGE BLANK (USPTO,

(19)日本特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-139939

(43)公開日 平成10年(1998)5月26日

(51)Int.Cl.⁶
C 08 L 21/00
C 08 J 3/24
C 08 K 3/04
3/22
3/26

識別記号
CEQ

F I
C 08 L 21/00
C 08 J 3/24
C 08 K 3/04
3/22
3/26

CEQ

審査請求 未請求 請求項の数4 F I (全 6 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平8-318658

(22)出願日 平成8年(1996)11月14日

(71)出願人 000219325

東レチオコール株式会社

千葉県浦安市美浜1丁目8番1号 東レビ
ル

(72)発明者 松井 達郎

千葉県浦安市美浜1丁目8番1号 東レチ
オコール株式会社本社内

(74)代理人 弁理士 香川 幹雄

(54)【発明の名称】 架橋可能なゴム組成物

(57)【要約】

【課題】加工性が良好であり、加硫時に臭いがなく、かつ品質良好な加硫物を与える架橋可能なゴム組成物を提供すること。

【解決手段】二重結合を有し、架橋してエラストマーに
 $R^2 S R^1 (S_x R^1)_n S R^2$

(但し x は平均2を越えて6以下の数。 n は1から50までの整数。 R^1 は炭素数2~10のアルキレン基及び/又は炭素数2~10のオキシアルキレン基及び/又は酸素数が2~20のポリオキシアルキレン基。 R^2 はSHを含まず、水酸基、ビニール基、シリル基より選ばれ

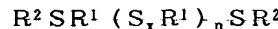
なりうるゴム少なくとも1種100重量部と末端がチオール基を有しない室温において液状を呈するポリサルファイド重合体であって、硫黄の平均結合数が2を越えて6以下で繰り返される一般式(1)で示されるポリサルファイド重合体0.5重量部以上10.0重量部未満

(1)

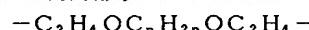
た少なくとも1種の官能基を有する。)、およびカーボンブラック、珪酸塩系充填剤、二酸化チタン、炭酸カルシウムの少なくとも1種以上1重量部以上200重量部以下からなる架橋可能なゴム組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】二重結合を有し、架橋してエラストマーになりうるゴム少なくとも1種100重量部と末端がチオール基を有しない室温において液状を呈するポリサルフ



(但し x は平均2を越えて6以下の数。 n は1から50までの整数。 R^1 は炭素数2~10のアルキレン基及び/又は炭素数2~10のオキシアルキレン基及び/又は酸素数が2~20のポリオキシアルキレン基。 R^2 はSHを含まず、水酸基、ビニール基、シリル基より選ばれた少なくとも1種の官能基を有する。)、およびカーボンブラック、珪酸塩系充填剤、二酸化チタン、炭酸カルシウムの少なくとも1種以上1重量部以上200重量



(但し n は1~2の整数である。)

【請求項4】ポリサルファイド重合体が一般式(1)で示されるものであって、 R^2 のシリル基を有する官能基が-SiR³R³R⁴、-SiR³R⁴R⁴、-SiR⁴R⁴R⁴(但しR³は炭素原子数1~4のアルキル基、炭素数5~8のシクロアルキル基又はフェニール基を表し、R⁴は炭素原子数1~4のアルコキシ基、炭素数5~8のシクロアルコキシ基又はフェノキシ基を表す)から選ばれたオルガノシリル基であるポリサルファイド重合体であることを特徴とする請求項1記載の架橋可能なゴム組成物。

【発明の詳細な説明】

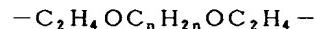
【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、繰り返し単位中の硫黄の平均結合数が2を越えて6以下で繰り返されるポリサルファイド重合体、二重結合を有し、架橋してエラストマーになりうるゴム少なくとも1種及びカーボンブラック、珪酸塩系充填剤、二酸化チタン、炭酸カルシウムの少なくとも1種からなる架橋可能なゴム組成物に関する。

【0002】



(但し x は平均2を越えて6以下の数。 n は1から50までの整数。 R^1 は炭素数2~10のアルキレン基及び/又は炭素数2~10のオキシアルキレン基及び/又は酸素数が2~20のポリオキシアルキレン基。 R^2 はSHを含まず、水酸基、ビニール基、シリル基より選ばれた少なくとも1種の官能基を有する。)、およびカーボンブラック、珪酸塩系充填剤、二酸化チタン、炭酸カルシウムの少なくとも1種以上1重量部以上200重量部以下からなる架橋可能なゴム組成物。



(但し n は1~2の整数である。)

【4】ポリサルファイド重合体が一般式(1)で示されるものであって、 R^2 のシリル基を有する官能基が-SiR³R³R⁴、-SiR³R⁴R⁴、-SiR⁴R⁴R⁴(但しR³は炭素原子数1~4のアルキル基、炭素数5~8のシクロアルキル基又はフェニール基を表し、R⁴は炭素原子数1~4のアルコキシ基、炭素数5~8のシクロアルコキシ基又はフェノキシ基を表す)から選ばれたオ

アイド重合体であって、硫黄の平均結合数が2を越えて6以下で繰り返される一般式(1)で示されるポリサルファイド重合体O.5重量部以上10.0重量部未満

(1)

部以下からなる架橋可能なゴム組成物。

【請求項2】ポリサルファイド重合体の分子量200~15,000であることを特徴とする請求項1記載の架橋可能なゴム組成物。

【請求項3】ポリサルファイド重合体が一般式(1)で示されるものであって、 R^1 が下記式(2)で示されるポリサルファイド重合体であることを特徴とする請求項1記載の架橋可能なゴム組成物。

(2)

【従来の技術】従来固形のポリサルファイド重合体が、二重結合を有し、架橋してエラストマーになりうるゴムの加硫剤および耐油性改善剤として、少量用いられてきたが、固形であるが故に加工性に問題があったり、加硫時に臭いがひどく問題であった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、上記従来例の欠点を解消し、加工性が良好であり、加硫時に臭いがなく、かつ品質良好な加硫物を与える架橋可能なゴム組成物を提供することにある。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らの鋭意検討の結果、本発明の課題は下記の本発明によって工業的に好都合に達成された。

【0005】[1]二重結合を有し、架橋してエラストマーになりうるゴム少なくとも1種100重量部と末端がチオール基を有しない室温において液状を呈するポリサルファイド重合体であって、硫黄の平均結合数が2を越えて6以下で繰り返される一般式(1)で示されるポリサルファイド重合体O.5重量部以上10.0重量部未満

(1)

【0006】[2]ポリサルファイド重合体の分子量200~15,000であることを特徴とする上記[1]に記載の架橋可能なゴム組成物。

【0007】[3]ポリサルファイド重合体が一般式(1)で示されるものであって、 R^1 が下記式(2)で示されるポリサルファイド重合体であることを特徴とする上記[1]に記載の架橋可能なゴム組成物。

【0008】

(2)

しR³は炭素原子数1~4のアルキル基、炭素数5~8のシクロアルキル基又はフェニール基を表し、R⁴は炭素原子数1~4のアルコキシ基、炭素数5~8のシクロアルコキシ基又はフェノキシ基を表す)から選ばれたオ

ルガノシリル基であるポリサルファイド重合体であることを特徴とする上記〔1〕に記載の架橋可能なゴム組成物。

【0009】本発明の最大の特徴は、架橋可能なゴム組成物において上記特定の室温において液状を呈するポリサルファイド重合体が優れた架橋剤になることを見出だした点にある。

【0010】

【発明の実施の形態】本発明に使用される上記一般式(1)で示されるポリサルファイド重合体は下記の方法によって得ることができる。

【0011】まず通常ポリサルファイド重合体を用意する。好ましくは、骨格が $-S-(CH_2CH_2OCH_2OC(H_2CH_2S_2)_nCH_2CH_2OCH_2OCH_2CH_2S-$ で示される($n=1 \sim 50$)パトリックらの米国特許第2466963号に記載された化合物の中から選ばれる。このポリサルファイド重合体は通常硫黄の結合数は2であり、末端がSH基である。かかるポリサルファイド重合体の末端基を水酸基、ビニール基、シリル基より選ばれた少なくとも1種の官能基を有する末端基とする。

【0012】末端基が水酸基であるポリサルファイド重合体は末端基がSH基であるポリサルファイド重合体に酸化エチレン又は酸化プロピレン等の酸素原子含有環状エーテル化合物を付加することにより容易に得られる。又末端基がSH基であるポリサルファイド重合体に2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート等のビニール基と反応させることによても容易に得られる。

【0013】末端基がビニール基であるポリサルファイド重合体は末端基がSH基であるポリサルファイド重合体にビニール基を有する有機化合物例えばアリルクロラride及び反応させると当モルのトリエチルアミン等の3級アミンを添加することで容易に得られる。又末端基がSH基であるポリサルファイド重合体にジアクリレートを付加させることによっても容易に得られる。

【0014】末端基がシリル基であるポリサルファイド重合体は末端基がSH基又はOH基であるポリサルファイド重合体にシリル基を有する有機化合物例えばトリエトキシ3-プロピールイソシアネートシラン等のイソシアネートシラン、エポキシシラン等の付加反応をさせることにより容易に得られる。

【0015】かくして得られた末端基が水酸基、ビニール基、シリル基より選ばれた少なくとも1種の官能基を有する末端基であるポリサルファイド重合体にアルカリ触媒下硫黄を添加して温度40~110°C、このましくは60~95°C、反応時間10分~9時間、好ましくは1~3時間処理することによって、平均硫黄の結合数が2を越えて6以下のポリサルファイド重合体を得られる。ここでアルカリ触媒はトリエチルアミン等のアミン類、陰イオン性交換樹脂等が使われる。使用される触媒

量は重合体100重量部に対して0.02~5.0、好ましくは0.1~2.0である。

【0016】本発明で使用される室温で液状を呈するポリサルファイド重合体の分子量は200~15,000であることが好ましい。

【0017】本発明で使用される二重結合を有し、架橋してエラストマーになりうるゴムとしては、天然ゴム、ブタジエンゴム、イソプレンゴム、ブタジエン-スチレンゴム、ブタジエン-アクリロニトリルゴム及び(又は)その水添ゴム、ブチルゴム、ハロゲン化されたブチルゴム等のハロゲン化ゴム、エピクロロヒドリンゴム、エチレン-プロピレン-コポリマ、エチレン-酢酸ビニールコポリマ、カルボキシゴム、エポキシドゴム等が挙げられる。

【0018】本発明において、二重結合を有し、架橋してエラストマーになりうるゴム100重量部に対して上記一般式(1)で示されるポリサルファイド重合体の使用量は0.5重量部以上10.0重量部未満である必要がある。この値が0.5重量部未満では充分な加硫効果を示さず、また10.0重量部以上では加硫が過剰になり過ぎてしまう上経済的にも得策ではない。

【0019】本発明において使用されるカーボンブラック、珪酸塩系充填剤、二酸化チタン、および炭酸カルシウムとしては、特に制限はなく、加硫ゴム分野で通常使用されるものが挙げられる。例えば、カーボンブラックはファーネス法、サーマル法等で製造される微粒子のものを主として用いる。

【0020】カーボンブラック、珪酸塩系充填剤、二酸化チタン、および炭酸カルシウムの使用量は二重結合を有し、架橋してエラストマーになりうるゴム100重量部に対して1重量部以上200重量部以下である。

【0021】本発明に係る架橋可能なゴム組成物から加硫ゴムを得るのに酸化亜鉛(亜鉛華)、他の加硫剤、加硫促進剤、加硫助剤、および軟化剤を適宜、選択・使用することができる。かかる他の加硫剤としては、硫黄及びテトラメチルチウラムジスルフィド等が挙げられる。

【0022】加硫促進剤としてはNシクロヘキシル2ベンゾチアゾールスルヘンシアミド等のチアゾール系化合物、ジフェニルグアニジン等のグアニジン系化合物、テトラメチルチウラムジスルフィド等のチウラム系化合物、ジメチルジチオカルバミン酸亜鉛等のジチオ酸塩系化合物等が挙げられる。

【0023】軟化剤としてはプロセスオイル、潤滑油、パラフィン、コールタール、ひまし油等が挙げられる。

【0024】本発明によれば、加硫時の臭いの少なく、加硫戻りが少ない、ブルーム性のない架橋可能なゴム組成物を提供することができ、上記したようなシリル基を有するポリサルファイド重合体を使用しつつ充填剤として珪酸塩系充填剤を使用した場合、ゴムと充填剤のなじみの良くなり、モジュラス及び耐磨耗性が向上するとい

う静的特性及び振動時の内部発熱が少ないという動的特性の優れた加硫ゴムを取得することができる。

【0025】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に通り説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0026】【実施例1】ポリサルファイドポリマ（東レチオコール（株）製、商品名L P 3）の末端をSH基からOH基に変換したポリマ75Grに硫黄粉末22Grとトリエチルアミン0.13Grを200m1のガラス容器に入れて混ぜ、90°Cで4時間混合続行し赤褐色の透明液体を得た。この原料OH末端のポリサルファイド重合体の25°Cの粘度は27ポイズに対して、生成物の粘度は89ポイズであった。天然ゴム95重量部、上

加硫剤	ポリサルファイド重合体	粉末硫黄
硬さ (Hs JIS A)	39	40
引張強さ (Kg/cm ²)	244	279
伸び (%)	720	740
100%引張応力 (Kg/cm ²)	7	9
300%引張応力 (Kg/cm ²)	17	21
加硫戻り (150°C)	なし	有り
ブルーム性	なし	有り

【実施例2】実施例1で合成したポリサルファイド重合体50Grにトリ3イソシアネートアロビルトリエトキシシラン18Grを少量のトリエチルアミン触媒下反応させ、シリル末端ポリサルファイド重合体を得た。

【0028】ブタジエンースチレンゴム30重量部、ブタジエンゴム70重量部に表面積100m²の湿式珪酸80重量部、上記ポリサルファイド重合体5重量部、酸化亜鉛4重量部、ステアリン酸1重量部、軟化剤40重量部、ジフェニルグアニジン3重量部、Nシクロヘキシル2ベンゾチアゾールスルヘンアミド1重量部、硫黄2重量部を配合した。一方、比較対象としてブタジエンースチレンゴム70重量部、ブタジエンゴム30重量部に平均粒径20-30ミクロンのカーボン70重量部、酸化亜鉛4重量部、ステアリン酸1重量部、軟化剤15重量部、Nシクロヘキシル2ベンゾチアゾールスルヘンアミド11重量部、硫黄2重量部を配合した。各々2本ロールで練った後、指定の形にプレスして160°Cで40分間加硫した。JIS K6265のフレクソ

記ポリサルファイド重合体5重量部、酸化亜鉛5重量部、Nシクロヘキシル2ベンゾチアゾールスルヘンアミド1重量部、ステアリン酸2重量部の割合で2本ロールで練り、150°C、20分間加硫させた。JIS6301に従って物性測定した。又同じ配合比でJIS6300に従ってキュラストメーターで150°Cでの加硫試験をした。対象として上記ポリサルファイド重合体の代わりに硫黄を2重量部、天然ゴム100重量部以外は上記と同一割合、同一条件で2本ロールで練り、物性測定をし、同時にキュラストメーターで加硫試験をした。結果は以下の通りであった。

【0027】

メータによる内部発熱△T°C及びJISK6394によるtanδを測定した所ポリサルファイド重合体を用いた加硫物は比較対象品に比べて△T°C及びtanδがいずれも2/3以下を示し本発明は動的特性の優れたゴムを提供できることを示した。

【0029】また、珪酸を用いた配合において上記ポリサルファイド重合体を抜いて実施して得られた加硫物の300%モジュラスはポリサルファイド重合体を用いた配合のものに比して2/3以下となり、本発明は静的特性も優れたゴムを提供できることを示した。

【0030】

【発明の効果】本発明の組成物は、加工性が良好であり、その上加硫戻りが少なく、ブルーム性のない加硫ゴムを提供することができ、更にシリル基を含有する本発明のポリサルファイド重合体を使用し充填剤として珪酸塩系を用いた場合は、ゴムと充填剤のなじみの良くなり、モジュラス及び耐磨耗性が向上し、かつ振動時の内部発熱が少ない静的・動的特性の優れたゴムとなる。

【手続補正書】

【提出日】平成9年3月11日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0017

【補正方法】変更

【補正内容】

【0017】本発明で使用される二重結合を有し、架橋してエラストマーになりうるゴムとしては、天然ゴム、

ブタジエンゴム、イソブレンゴム、ブタジエンースチレンゴム、ブタジエンーアクリロニトリルゴム及び（又は）その水添ゴム、ブチルゴム、ハロゲン化されたブチルゴム等のハロゲン化ゴム、エピクロロヒドリンゴム、エチレン-プロピレン-コポリマ、エチレン-酢酸ビニールコポリマ、カルボキシゴム、エポキシドゴム等が挙げられる。又、熱可塑性エラストマーとして用いられる動的加硫用の二重結合を有するゴムに使用することも妨

げるものでない。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0021

【補正方法】変更

【補正内容】

【0021】本発明に係る加硫可能なゴム組成物から加硫ゴムを得るのに酸化亜鉛（亜鉛華）、他の加硫剤、加硫促進剤、加硫助剤、および軟化剤を適宜、選択・使用することができる。かかる他の加硫剤としては、硫黄及びテトラメチルチウラムジスルフィド等が挙げられる。珪酸塩系充填剤を用いる場合、本発明のポリサルファイド重合体に硫黄系シランカップリング剤を併用することもできる。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0024

【補正方法】変更

【補正内容】

【0024】本発明によれば、加硫時の臭いの少なく、加硫戻りが少ない、ブルーム性のない架橋可能なゴム組成物を提供することができ、上記したようなシリル基を有するポリサルファイド重合体を使用しかつ充填剤として珪酸塩系充填剤を使用した場合、ゴムと充填剤のなじみの良くなり、モジュラス及び耐磨耗性が向上するという静的特性及び振動時の内部発熱が少ないという動的特性の優れた加硫ゴムを取得することができる。本発明に係るゴム組成物は、種々の工業的ゴム製品例えケーブル外套、伝導ベルト、Vベルト、ベルトコンベヤ、ローラ被覆、自動車・自転車等のタイヤトレッド、タイヤカーカス、タイヤ側面壁およびチューブ、靴の材料、パッキング、緩衝素子、制振材、免振ゴム、電線絶縁材、ゴルフボール、およびゴムシート等に適用可能である。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0028

【補正方法】変更

【補正内容】

【0028】ブタジエンースチレンゴム30重量部、ブタジエンゴム70重量部に表面積100m²の湿式法珪酸80重量部、上記ポリサルファイド重合体5重量部、酸化亜鉛4重量部、ステアリン酸1重量部、軟化剤40重量部、ジフェニルグアニジン3重量部、Nシクロヘキシル2ベンゾチアゾールスルヘンアンミド1重量部、硫

黄2重量部を配合した。一方、比較対象としてブタジエンースチレンゴム70重量部、ブタジエンゴム30重量部に平均粒径20-30ミクロンのカーボン70重量部、酸化亜鉛4重量部、ステアリン酸1重量部、軟化剤15重量部、Nシクロヘキシル2ベンゾチアゾールスルヘンアンミド1重量部、硫黄2重量部を配合した。各々2本ロールで練った後、指定の形にプレスして160°Cで40分間加硫した。JIS K6265のフレクソメータによる内部発熱ΔT°C及びJISK6394によるtanδを測定した所ポリサルファイド重合体を用いた加硫物は比較対象品に比べてΔT°C及びtanδがいずれも2/3以下を示し本発明は動的特性の優れたゴムを提供できることを示した。取得することができる。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0029

【補正方法】変更

【補正内容】

【0029】また、珪酸を用いた配合において上記ポリサルファイド重合体を抜いて実施して得られた加硫物の300%モジュラスはポリサルファイド重合体を用いた配合のものに比して2/3以下となり、本発明は静的特性も優れたゴムを提供できることを示した。

【実施例3】ブタジエンースチレンゴム30重量部、ブタジエンゴム70重量部、BET表面積200m²/gの湿式法珪酸35重量部、酸化亜鉛3重量部、ステアリン酸1重量部、軟化剤48重量部、老防剤2.4重量部、Nシクロヘキシル2ベンゾチアゾールスルフェンアンミド1.2重量部、硫黄2重量部に更に下記の配合剤（下表に示すシランカップリング剤）を添加して、160°Cで10分間加硫させた。JIS K6301に従ったシート物性及び30mmφ×25.4mmの柱状に160°Cで20分間加硫させた試験品を静荷重20kg、動荷重80kg、10ヘルツの振動数で振動させた時の40°Cからの内部発熱、tanδ及び静荷重20kg、動荷重100kg、50ヘルツの振動数で100°Cから振動を与えた時のブローアウト時間を下表に示す。下表で条件No.1はシランカップリング剤を使用しなかった場合を、条件No.2はシランカップリング剤としてビス（3トリエトキシシリルプロピルテトラスルフィド）を4重量部使用した場合を、条件No.3はシランカップリング剤としてポリサルファイド重合体を2重量部使用した場合をそれぞれ示す。

条件	No. 1	No. 2	No. 3
硬度 (JIS-A)	37	41	44
引張り強さ (kg/cm ²)	75	78	61
伸び (%)	870	540	540
100%応力 (kg/cm ²)	6	10	10
200%応力 (kg/cm ²)	10	18	16

300%応力 (Kg/cm ²)	12	30	26
内部発熱 (°C)	25	28	24
$\tan \delta$	0.15	0.10	0.09
プローアウト時間 (分)	4	7	8.5

条件No. 2と条件No. 3がほぼ同一の静的、動的性能を示し、加硫時の物性発現の立ち上がりは条件No.

フロントページの続き

(51) Int.Cl.⁶ 識別記号 F I
C08K 3/34
//(C08L 21/00
81:04)